

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 30 063.1

**Anmeldetag:** 4. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Uretdiongruppen enthaltende  
Polyadditionsprodukte

**IPC:** C 08 G, C 09 D, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hiebinger

### Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsprodukte

Die Erfindung betrifft neue, Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Hitze-vernetzbar Pulverlacke.

Als blockierungsmittelfreie Vernetzer für hoch wetterbeständige Polyurethan(PUR)-Pulverlacke finden heute in zunehmendem Maße Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen Verwendung. Als Vernetzungsprinzip wird bei diesen Verbindungen die thermische Rückspaltung der Uretdionstrukturen in freie Isocyanatgruppen und deren anschließende Reaktion mit einem hydroxyfunktionellen Bindemittel genutzt.

Die heute im Markt verfügbaren Uretdionpulverlackvernetzer basieren ausnahmslos auf linearen, d.h. Isocyanatgruppen-freien Dimerisaten des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans (Isophorondiisocyanat; IPDI). Obwohl Erfahrungen mit blockierten PUR-Pulverlackvernetzern zeigen, dass Produkte auf Basis 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan gegenüber den entsprechenden IPDI-Vernetzern vorteilhafte Eigenschaften besitzen, beispielsweise eine höhere Reaktivität aufweisen und zu Beschichtungen deutlich höherer Elastizität führen (vgl. z.B. EP-A 517 028), sind Uretdionpulverlackvernetzer des 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethans bisher nicht bekannt. Zwar wird in einer Reihe von Veröffentlichungen, z.B. der EP-A 639 598, EP-A 669 354, EP-A 720 994, EP-A 818 482, EP-A 818 483, EP-A 818 484, DE-A 197 28 855, WO 99/11690, EP-A 1 024 158, EP-A 1 063 251 oder EP-A 1 083 209, innerhalb langer Listen von zur Herstellung von Uretdionvernetzern geeigneten Diisocyanaten auch 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan als ein mögliches Ausgangsdiisocyanat pauschal miterwähnt, in keiner dieser Veröffentlichungen findet sich jedoch irgend eine konkrete Beschreibung eines entsprechenden Produktes. Dies hat seine Ursache darin, dass es mit den zum Stand der Technik zählenden Dimerisierungskatalysatoren bisher nicht möglich war, ein zumindest weitgehend Isocyanu-

ratgruppen-freies Urettionpolyisocyanat aus 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan herzustellen, wie es als Ausgangsverbindung für Urettionpulverlackvernetzer benötigt wird.

- 5 Während zur linearen katalytischen Dimerisierung aliphatischer und/oder cycloaliphatischer Diisocyanate, die mindestens eine primär gebundene Isocyanatgruppe aufweisen, wie z.B. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat; IPDI), verschiedene Verfahren existieren (z.B. EP-A 45 995, EP-A 317 744, EP-A 735 027 und EP-A 896 973), sind
- 10 isocyanuratgruppenfreie Urettionpolyisocyanate aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, wie z.B. 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, bislang nicht bekannt. Die üblichen Dimerisierungskatalysatoren zeigen gegenüber solchen Di-
- 15 isocyanaten keine oder eine derart geringe Aktivität, dass sich mit ihrer Hilfe auch unter Einsatz sehr hoher Katalysatorkonzentrationen die entsprechenden Dimerisate nicht oder lediglich in verschwindend geringer Ausbeute herstellen lassen.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Urettiongruppen enthaltenden Polyadditionsprodukte wurde erst dadurch möglich, dass es gelang, einen hochreaktiven und
- 20 selektiven Katalysator für die Dimerisierung von Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen zu finden, der es ermöglicht weitgehend lineare, vorzugsweise isocyanuratgruppenfreie Urettionpolyisocyanate herzustellen.

- 25 Die Herstellung von Urettionpolyisocyanaten aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht beansprucht. Sie erfolgt durch katalytische Dimerisierung in Gegenwart spezieller salzartiger Oligomerisierungskatalysatoren, die im Anion von 10 bis 97,1 Gew.-% 1,2,3- und/oder
- 30 1,2,4-Triazolstrukturen (berechnet als  $C_2N_3$ ; Molekulargewicht = 66) enthalten, und ist Gegenstand einer unabhängigen nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsverbindungen, herstellbar unter Verwendung von Uretdionpolyisocyanaten aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyadditionsverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

10

A) Uretdionpolyisocyanate aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

15

B) weiteren Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), mit

C) Polyolen des Molekulargewichtsbereiches von 62 bis 2000 und gegebenenfalls

D) weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven, monofunktionellen Verbindungen in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten C) und D),

20

unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8 : 1 bis 0,6 : 1 miteinander umgesetzt.

25

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung dieser Uretdiongruppen-haltigen Polyadditionsverbindungen als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzerkomponenten in Hitze-vernetzbaaren Zweikomponenten-Polyurethan-Pulverlacken bei der Beschich-

tung beliebiger hitzeresistenter Substrate nach den Methoden der Pulverlacktechnologie.

- Ausgangsverbindungen A) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige
- 5 Uretidionpolyisocyanate, wie sie sich durch katalytische Dimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen einfacher Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen und vorzugsweise sich anschließende Abtrennung des nicht umgesetzten Diisocyanatüberschusses, beispielsweise durch Dünnschichtdestillation, erhalten lassen. Zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A)
- 10 sind beliebige aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen geeignet, die nach beliebigen Verfahren, z.B. durch Phosgenierung oder auf phosgenfreiem Weg, beispielsweise durch Urethanspaltung, hergestellt werden können. Die Bezeichnung aliphatisch bzw. cycloaliphatisch bezieht sich dabei lediglich auf die Art der Isocyanatgruppen-
- 15 tragenden Kohlenstoffatome, d.h. im Molekül können durchaus auch aromatische Strukturen vorhanden sein. Geeignete Ausgangsdiisocyanate sind beispielsweise 1,3- bzw. 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanato-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-2-methylcyclohexan, 1,3-Diisocyanato-4-methylcyclohexan, 1,8-Diisocyanato-p-menthan, 4,4'-Diisocyanato-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-3,3'-
- 20 dimethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanato-2,2',5,5'-tetramethyl-1,1'-bi(cyclohexyl), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 1,3-Diisocyanatoadamantan, 1,3-Dimethyl-5,7-diisocyanatoadamantan, 1,3- und 1,4-Bis-
- 25 (1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (TMXDI) oder Bis(4-(1-isocyanato-1-methylethyl)phenyl)-carbonat sowie beliebige Gemische solcher Diisocyanate. Weitere ebenfalls geeignete Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen finden sich darüber hinaus beispielsweise in Justus Liebigs Annalen der Chemie Band 562 (1949) S. 75 – 136.
- 30 Bevorzugte Diisocyanate zur Herstellung der Ausgangsverbindungen A) sind 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexyl-

methan, 1,3- bzw. 1,4-Diisocyanatocyclohexan und/oder TMXDI. Ganz besonders bevorzugtes Diisocyanat ist 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

5 Die Herstellung der Ausgangsverbindungen A) aus den genannten Diisocyanaten erfolgt beispielsweise, wie in der eigenen nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung (LeA 35 907) beschrieben, durch katalytische Dimerisierung in Gegenwart spezieller salzartiger Oligomerisierungskatalysatoren, die im Anion von 10 bis 97,1 Gew.-% 1,2,3- und/oder 1,2,4-Triazolstrukturen (berechnet als  $C_2N_3$ ; Molekulargewicht = 66) enthalten.

10

15

Die auf diese Weise erhältlichen Ausgangsverbindungen A) weisen in Abhängigkeit von der Art der gewählten Ausgangsdiisocyanate und dem gewählten Oligomerisierungsgrad einen Gehalt an Isocyanatgruppen von 11,2 bis 25,4 Gew.-%, vorzugsweise von 12,8 bis 23,9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 13,5 bis 16,0 Gew.-%, auf und enthalten weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% an monomeren Diisocyanaten. Der molare Anteil an Isocyanuratstrukturen in den Ausgangsverbindungen A) beträgt, bezogen auf die Summe an Uretidion- und Isocyanuratgruppen, maximal 10 %, vorzugsweise maximal 8 % und besonders bevorzugt maximal 5 %.

20

25

30

Gegebenenfalls können beim erfindungsgemäßen Verfahren weitere Diisocyanate und/oder Polyisocyanate B) mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um beliebige monomere Diisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere solche des Molekulargewichtsbereiches 140 bis 400, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, IPDI, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)-isocyanatomethylcyclohexan, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, die oben bei der Herstellung der Ausgangsverbindungen A) beschriebenen Diisocyanate mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebun-

denen Isocyanatgruppen oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate, sowie durch Modifizierung dieser monomeren Diisocyanate hergestellte Polyisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielsweise in den DE-A 1 670 666, 3 700 209 und 3 900 053 oder den EP-A 336 205 und 339 396 beispielhaft beschrieben sind.

Diese Diisocyanate und/oder Polyisocyanate B) werden, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B) mitverwendet. Bevorzugte Ausgangskomponenten B), wie sie gegebenenfalls beim erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden können, stellen Diisocyanate und Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen dar. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von monomerem HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder Polyisocyanaten aus HDI und/oder IPDI mit Uretidion und/oder Isocyanuratstruktur.

Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige Polyole des Molekulargewichtsbereiches von 62 - 2000, die eine (mittlere) OH-Funktionalität von mindestens 2,0 aufweisen oder Gemische solcher Polyole.

Geeignete Polyole C) sind beispielsweise einfache mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, wie z.B. 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole und Octandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat aber auch um einfache Ester- oder Etheralkohole, wie z.B. Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol oder Dipropylenglykol.

Geeignete Ausgangsverbindungen C) sind auch die an sich bekannten Polyhydroxylverbindungen vom Polyester-, Polycarbonat-, Polyester碳酸at- oder Polyethertyp.

5 Als Polyolkomponenten C) geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise solche eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 200 bis 2000, vorzugsweise von 250 bis 1500, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 1 bis 21 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 18 Gew.-%, wie sie sich in an sich bekannter Art und Weise durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen, 10 beispielsweise den oben genannten des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, mit unterschüssigen Mengen an mehrwertigen Carbonsäuren, entsprechenden Carbonsäureanhydriden, entsprechenden Polycarbonsäureestern von niederen Alkoholen oder Lactonen herstellen lassen.

15 Die zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendeten Säuren oder Säurederivate können aliphatischer, cycloaliphatischer und/oder aromatischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Beispiele geeigneter Säuren sind beispielsweise mehrwertige Carbonsäuren des Molekulargewichtsbereichs 118 bis 300 oder deren Derivate wie beispielsweise 20 Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, dimere und trimere Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bis-glykolester.

25 Zur Herstellung der Polyesterpolyole können auch beliebige Gemische dieser beispielhaft genannten Ausgangsverbindungen eingesetzt werden.

Eine als Polyolkomponente C) bevorzugt eingesetzte Art von Polyesterpolyolen sind solche, wie sie sich in an sich bekannter Weise aus Lactonen und einfachen mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. den oben beispielhaft genannten, als Startermolekülen 30 unter Ringöffnung herstellen lassen. Geeignete Lactone zur Herstellung dieser



Polyesterpolyole sind beispielsweise  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton, 3,5,5- und 3,3,5-Trimethylcaprolacton oder beliebige Gemische solcher Lactone.

- 5 Als Polyole C) geeignete Polyhydroxylverbindungen vom Polycarbonattyp stellen insbesondere die an sich bekannten Polycarbonatdiole dar, wie sie sich beispielsweise durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen, beispielsweise solchen, wie sie oben in der Liste der mehrwertigen Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 beispielhaft genannt sind, mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, wie z.B. Dimethyl- oder Diphenylcarbonat, oder Phosgen herstellen lassen.
- 10

- Als Polyole C) geeignete Polyhydroxylverbindungen vom Polyestercarbonattyp sind insbesondere die an sich bekannten Estergruppen- und Carbonatgruppen aufweisende Diole, wie sie beispielsweise gemäß der Lehre der DE-A 1 770 245 durch Umsetzung zweiwertiger Alkohole mit Lactonen der oben beispielhaft genannten Art, insbesondere  $\epsilon$ -Caprolacton und anschließende Reaktion der dabei entstehenden Polyesterdiole mit Diphenylcarbonat erhalten werden können.
- 15

- Als Polyole C) geeignete Polyetherpolyole sind insbesondere solche eines mittleren, aus Funktionalität und Hydroxylzahl berechenbaren Molekulargewichtes von 200 bis 2000, vorzugsweise 250 bis 1500, mit einem Hydroxylgruppen-Gehalt von 1,7 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,2 bis 20 Gew.-%, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind. Zur Herstellung dieser Polyetherpolyole können beliebige mehrwertige Alkohole, wie die oben beschriebenen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400, als Startermoleküle eingesetzt werden. Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.
- 20
- 25

Geeignete Polyetherpolyole sind auch die an sich bekannten Polyoxytetramethylenglykole, wie sie beispielsweise gemäß Angew. Chem. 72, 927 (1960) durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden können.

5 Als Ausgangsverbindungen C) ebenfalls geeignet sind Dimerdiole, wie sie in an sich bekannter Weise z.B. durch Hydrierung von dimeren Fettsäuren und/oder deren Estern gemäß der DE-A 1 768 313 oder anderen der in der EP-A 720 994 Seite 4, Zeile 33 bis Zeile 58 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können.

10 Bevorzugte Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäßen Verfahren sind die oben genannten einfachen mehrwertigen Alkohole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 400, die genannten Polyester- oder Polycarbonatpolyole sowie beliebige Gemische dieser Polyolkomponenten.

15 Besonders bevorzugt kommen jedoch die oben innerhalb der Liste der einfachen mehrwertigen Alkohole genannten Diole des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300, Polyesterdiole oder Polycarbonatdiole des Molekulargewichtsbereiches 134 bis 1200 oder deren Gemische zum Einsatz.

20 Ganz besonders bevorzugte Ausgangsverbindungen C) für das erfindungsgemäße Verfahren sind Gemische der genannten Polyesterdiole mit bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Polyole C) an einfachen Diolen des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300.

25 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können gegebenenfalls auch noch weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive monofunktionelle Verbindungen D) mitverwendet werden. Hierbei handelt es sich insbesondere um einfache aliphatische bzw. cycloaliphatische Monoamine, wie Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, die isomeren Butylamine, Pentylamine, Hexylamine und Octylamine, n-Dodecylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Octadecylamin, Cyclohexylamin, die isomeren Methylcyclohexylamine sowie Aminomethylcyclohexan,

30

sekundäre Monoamine, wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Bis(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin sowie Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole sowie Hydroxymethylcyclohexan.

10 Diese monofunktionellen Verbindungen D) kommen, falls überhaupt, in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an gegenüber Isocyanaten reaktiven Ausgangsverbindungen C) und D) zum Einsatz.

Bevorzugte Ausgangsverbindungen D) für das erfindungsgemäße Verfahren sind die einfachen aliphatischen oder cycloaliphatischen Monoalkohole der genannten Art.

15

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Uretdionpolyisocyanate A), gegebenenfalls unter Mitverwendung weiterer Diisocyanate und/oder Polyisocyanate B) mit den Polyolen C) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktiven monofunktionellen Verbindungen D) in einem diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Prozess, beispielsweise in speziellen Apparaturen, wie z.B. Intensivknetern oder statischen Mischern, in dem genannten Äquivalent-Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8 : 1 bis 0,6 : 1, vorzugsweise 1,6 : 1 bis 0,8 : 1 bei einer Reaktionstemperatur von 40 bis 200°C, besonders bevorzugt von 60 bis 180°C, vorzugsweise bis zum Erreichen des theoretisch errechneten NCO-Gehaltes umgesetzt.

25

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise lösemittelfrei in der Schmelze, sie kann selbstverständlich aber auch in einem geeigneten, gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel für diese weniger bevorzugte Vorgehensweise sind beispielsweise die an sich bekannten üblichen Lacklösemittel wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethyletheracetat, 1-

30

Methoxypropyl-2-acetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, oder deren Gemische, aber auch Lösemittel wie Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykolethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam, oder Gemische solcher Lösemittel.

5

Diese gegebenenfalls mitverwendeten Lösemittel müssen nach erfolgter Umsetzung mit Hilfe geeigneter Methoden, beispielsweise durch Ausfällen und einfaches Absaugen, Sprühtrocknung oder Schmelzextrusion in einer Ausdampfschnecke, vom erfindungsgemäßen Verfahrensprodukt abgetrennt werden.

10

Zur Beschleunigung der Urethanisierungsreaktion können beim erfindungsgemäßen Verfahren die üblichen aus der Polyurethanchemie bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise tert. Amine wie Triethylamin, Pyridin, Methylpyridin, Benzyl-dimethylamin, N,N-Endoethylenpiperazin, N-Methylpiperidin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylaminocyclohexan, N,N'-Dimethylpiperazin oder Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid, Zinkchlorid, Zink-octoat, Zink-2-ethylcaproat, Zink-acetylacetonat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylcaproat, Zinn(II)-palmitat, Dibutylzinn(IV)-dilaurat und Molybdänglykolat.

15

20

Diese Katalysatoren kommen gegebenenfalls in Mengen von 0,001 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Ausgangsverbindungen zum Einsatz.

25

Unabhängig von der Art der Durchführung erhält man beim erfindungsgemäßen Verfahren in Abhängigkeit vom gewählten Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindungen mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 0 bis 6,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 4,0 Gew.-%, einem Gehalt an Uretdiongruppen (berechnet als  $C_2N_2O_2$ ; Molekulargewicht = 84) von 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 17 Gew.-%, besonders bevorzugt von 6 bis 17 Gew.-%, und

30

5 einem Gehalten an monomeren Diisocyanaten von weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-%, die unterhalb 40°C fest und oberhalb 125°C flüssig sind und insbesondere einen nach der Differential-Thermoanalyse (DTA) bestimmten Schmelzpunkt bzw. Schmelzbereich aufweisen, der innerhalb eines Temperaturbereiches von 40 bis 110°C, besonders bevorzugt innerhalb des Temperaturbereiches von 50 bis 100°C liegt.

10 Die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen stellen wertvolle Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethankunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren dar. Sie finden insbesondere Verwendung als Vernetzerkomponente in hitzehärtbaren blockierungsmittelfreien PUR-Pulverlacken. Sie zeichnen sich dabei gegenüber kommerziell verfügbaren analog aufgebauten Uretionpulverlackvernetzern auf IPDI-Basis durch eine erhöhte Reaktivität aus und liefern Beschichtungen mit verbesserten chemischen und mechanischen Beständigkeiten, insbesondere einer  
15 höheren Elastizität.

Geeignete Reaktionspartner für die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen sind dabei grundsätzlich sämtliche aus der Pulverlack-Technologie bekannten Bindemittel mit gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Gruppen, wie z.B. Hydroxyl-,  
20 Carboxyl-, Amino-, Thiol-, Urethan- oder Harnstoffgruppen. Bevorzugt kommen jedoch hydroxyfunktionelle Pulverlackbindemittel zum Einsatz, die unterhalb 40°C fest und oberhalb 130°C flüssig sind. Die Erweichungstemperaturen dieser hydroxyfunktionellen Harze - bestimmt nach der Differential-Thermoanalyse (DTA) - liegen vorzugsweise innerhalb des Temperaturbereiches von 30 bis 120°C, besonders bevorzugt innerhalb des Temperaturbereiches von 35 bis 110°C.  
25

Ihre Hydroxylzahlen liegen im allgemeinen zwischen 20 und 200, vorzugsweise zwischen 30 und 130 und ihr mittleres (aus der Funktionalität und dem Hydroxylgehalt errechenbares) Molekulargewicht im allgemeinen zwischen 400 und 10 000, vorzugsweise zwischen 1 000 und 5 000.  
30

Derartige Pulverlackbindemittel sind beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Polyester, Polyacrylate oder Polyurethane, wie sie in den oben genannten Veröffentlichungen des Standes der Technik, z.B. der EP-A 45 998, oder der EP-A 254 152 beschrieben sind, aber auch beliebige Mischungen solcher Harze.

5

Zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Pulverlacks werden die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen mit geeigneten hydroxyfunktionellen Pulverlackbindemitteln gemischt, gegebenenfalls mit weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln, wie z.B. Katalysatoren, Pigmenten, Füllstoffen oder Verlaufsmitteln versetzt, und beispielsweise in Extrudern oder Knetern oberhalb des Schmelzbereichs der Einzelkomponenten, beispielsweise 70 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 110°C, zu einem homogenen Material vereinigt.

10

Die erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen und die hydroxyfunktionellen Bindemittel kommen hierbei in solchen Mengenverhältnissen zum Einsatz, dass auf jede Hydroxylgruppe 0,6 bis 2,0, vorzugsweise 0,6 bis 1,4, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,2 Isocyanatgruppen entfallen, wobei unter Isocyanatgruppen bei den erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen die Summe aus in dimerer Form als Uretdiongruppen vorliegenden Isocyanatgruppen und freien Isocyanatgruppen verstanden wird.

20

Bei den gegebenenfalls zur Beschleunigung der Aushärtung mitzuverwendenden Katalysatoren handelt es sich beispielsweise um die üblichen, aus der Polyurethanchemie bekannten Verbindungen, wie sie schon oben beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Reaktionsbeschleunigung beschrieben wurden, oder Amidine, wie z.B. 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,2-Dimethyl-tetrahydropyrimidin, die sich nach der Lehre der EP-A 803 524 als besonders geeignete Katalysatoren zur Erniedrigung der Einbrenntemperaturen von Uretdionpulverlackvernetzern erwiesen haben. Diese Katalysatoren können gegebenenfalls in Mengen von 0,01 bis 5,0 Gew.-% vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an organischem Bindemittel, d.h. erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen in Kombination mit den hydroxyfunktionellen Pulverlackbinde-

25

30

mitteln aber exklusive den gegebenenfalls verwendeten weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln, zugesetzt werden.

5 Wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, reagieren unter den Bedingungen der Pulverlackherstellung gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen vorliegende freie Isocyanatgruppen praktisch vollständig ab. Der nach Abkühlen der Schmelze resultierende Isocyanatgruppen-freie Feststoff wird anschließend gemahlen und durch Sieben von den Kornanteilen oberhalb der gewünschten Korngröße, beispielsweise oberhalb 0,1 mm, befreit.

10

Der so hergestellte sprühfertige Pulverlack kann nach üblichen Pulverauftragsverfahren, wie z.B. elektrostatischem Pulversprühen oder Wirbelsintern, auf die zu überziehenden Substrate aufgebracht werden. Erfindungsgemäß können beliebige hitzeresistente Substrate, wie beispielsweise solche aus Metallen, Holz oder Glas,  
15 beschichtet werden.

20

Die Härtung der Überzüge erfolgt durch Erhitzen auf Temperaturen von 110 bis 220°C, vorzugsweise 130 bis 200°C beispielsweise während eines Zeitraums von ca. 10 bis 30 Minuten. Man erhält harte und elastische Beschichtungen mit guter Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit, die sich durch einen hervorragenden Verlauf und sehr hohen Glanz auszeichnen.

**Beispiele**

- 5 Im Folgenden beziehen sich alle Prozentangaben, mit Ausnahme der Glanzwerte, auf das Gewicht. Die angegebenen Uretidiongruppen-Gehalte wurden durch Heißtitration (30 minütiges Kochen am Rückfluss mit überschüssigem Di-n-butylamin in 1,2-Dichlorbenzol und anschließende Rücktitration mit Salzsäure) bestimmt.

**Herstellung der Ausgangsverbindungen A)** (gemäß LeA 35907)

- 10 1. Herstellung eines Dimerisierungskatalysator:

Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-triazolat

- 15 In einer Dreihalskolben-Rührapparatur mit mechanischem Rührer, Innenthermometer und Rückflusskühler werden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff 180 g einer 30 %igen methanolischen Natrium-Methanolat-Lösung, entsprechend 1,0 mol Natrium-Methanolat, vorgelegt. Man tropft innerhalb von 45 min eine Lösung von 69 g (1,0 mol) 1,2,4-Triazol in 200 ml Methanol zu und rührt das Reaktionsgemisch 12 Stunden nach. Anschließend tropft man innerhalb von 1 Stunde eine Lösung von 518 g (1,0 mol) Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid (Cyphos<sup>®</sup> 3653, Fa. Cytec Industries) gelöst in 60 g Methanol zu. Unmittelbar nach Beginn der Phosphoniumsalz-Zugabe setzt die Ausscheidung von Natriumchlorid ein. Man rührt die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur nach, filtriert das ausgefallene Natriumchlorid ab und destilliert anschließend das Lösungsmittel in einem handelsüblichen Dünnschichtverdampfer bei einer Temperatur von 50°C und einem Druck von ca. 0,3 mbar ab. Der Rückstand wird erneut filtriert und man erhält 510 g (Ausbeute: 92,6 %) Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-triazolat als klare, nahezu farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von 570 mPas (23°C) und einem Brechungsindex  $n_D^{20}$  von 1,4821. Der Restgehalt an Methanol beträgt 0,1 Gew.-%.
- 20
- 25



Uretdionpolyisocyanat aus 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan A1)

1000 g (3,82 mol) 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan werden 1 Stunde im Vakuum (2 mbar) entgast, anschließend mit trockenem Stickstoff belüftet und auf 30°C erwärmt. Anschließend gibt man unter Rühren mit Hilfe einer Infusions-Laborpumpe KDS 100 der Fa. KD Scientific (Boston) 12 g (0,022 mol) des oben beschriebenen Dimerisierungskatalysators Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-triazolat kontinuierlich über eine Reaktionszeit von 3 Stunden zu. Nach einer Nachrührzeit von 30 min beträgt der NCO-Gehalt in der Reaktionsmischung 26,2 %, entsprechend einem Oligomerisierungsgrad von 17,1 %. Der Katalysator wird nun durch Zugabe von 4,6 g (0,022 mol) Dibutylphosphat deaktiviert und das resultierende klare, farblose Gemisch mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers bei einer Temperatur von 155°C und einem Druck von 0,2 mbar von überschüssigem Diisocyanat befreit. Man erhält ein hochviskoses nahezu farbloses Uretdionpolyisocyanat mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 14,2 %, einem Gehalt an monomerem 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan von 0,5 % und einer Farbzahl (APHA), bestimmt an einer 10 %-igen Lösung in Methylenchlorid, von 11. Das Produkt enthält nach <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ausschließlich Uretdiongruppen. Isocyanuratstrukturen sind nicht nachweisbar. Der Gehalt an Uretdiongruppen beträgt nach Heißtitration 17,8 %.

Uretdionpolyisocyanat aus 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan A2)

1000 g (3,45 mol) 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan werden 1 Stunde im Vakuum (2 mbar) entgast, anschließend mit trockenem Stickstoff belüftet und auf 30°C erwärmt. Anschließend gibt man unter Rühren mit Hilfe einer Infusions-Laborpumpe KDS 100 der Fa. KD Scientific (Boston) 10 g (0,018 mol) des oben beschriebenen Dimerisierungskatalysators Trihexyltetradecylphosphonium-1,2,4-triazolat kontinuierlich über eine Reaktionszeit von 3 Stunden zu. Nach einer Nachrührzeit von 30 min beträgt der NCO-Gehalt in der Reaktionsmischung 25,1 %, entsprechend einem Oligomerisierungsgrad von 13,4 %. Der Katalysator wird nun

durch Zugabe von 4,6 g (0,022 mol) Dibutylphosphat deaktiviert und das resultierende klare, farblose Gemisch mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers bei einer Temperatur von 155°C und einem Druck von 0,2 mbar von überschüssigem Diisocyanat befreit. Man erhält ein hochviskoses nahezu farbloses Urettionpolyisocyanat mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 13,3 %, einem Gehalt an monomerem 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan von 0,6 % und einer Farbzahl (APHA), bestimmt an einer 10 %-igen Lösung in Methylenchlorid, von 29. Das Produkt enthält nach  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie ausschließlich Urettiongruppen. Isocyanuratstrukturen sind nicht nachweisbar. Der Gehalt an Urettiongruppen beträgt nach Heißtitration 15,9 %.

### Herstellung von Ausgangsverbindungen C)

#### Estergruppen aufweisendes Diol C 1)

901 g 1,4-Butandiol und 1712 g  $\epsilon$ -Caprolacton werden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff vermischt, mit 0,3 g Zinn(II)-octoat versetzt und anschließend für 5 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man ein farbloses flüssiges Produkt mit folgenden Kenndaten:

$\eta$ (23 °C):	180 mPas
OH-Zahl:	416 mg KOH/g
freies $\epsilon$ -Caprolacton:	0,1 %
mittleres Molekulargewicht (aus OH-Zahl ber.):	269

#### Estergruppen aufweisendes Diol C 2)

761 g 1,3-Propandiol und 1712 g  $\epsilon$ -Caprolacton werden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff vermischt, mit 0,3 g Zinn(II)-octoat versetzt und anschließend für 5 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man ein farblo-  
ses flüssiges Produkt mit folgenden Kenndaten:

$\eta$ (23 °C):	190 mPas
OH-Zahl:	449 mg KOH/g

freies  $\epsilon$ -Caprolacton: 0,3 %  
mittleres Molekulargewicht (aus OH-Zahl ber.): 249

#### Estergruppen aufweisendes Triol C 3)

5 1 341 g 1,1,1-Trimethylolpropan (TMP) und 1 712 g  $\epsilon$ -Caprolacton werden bei Raumtemperatur unter trockenem Stickstoff vermischt, mit 0,3 g Zinn(II)-octoat versetzt und anschließend für 5 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man ein farbloses flüssiges Produkt mit folgenden Kenndaten:

10  $\eta$  (23 °C): 2 400 mPas  
OH-Zahl: 546 mg KOH/g  
freies  $\epsilon$ -Caprolacton: 0,2 %  
mittleres Molekulargewicht (aus OH-Zahl ber.): 308

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

15

360,0 g (1,22 val) des Uretidionpolyisocyanates A1) werden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,26 g Dibutylzinn(IV)-dilaurat (DBTL) als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gibt man innerhalb von 10 min eine Mischung von 131,3 g (0,98 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C1), 5,5 g (0,12 val) 1,4-Butandiol und 15,9 g (0,12 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu, wobei die Temperatur aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bis auf 125°C ansteigt. Nach einer Nachrührzeit von 5 Minuten ist der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf einen Wert von 0,9 % abgesunken. Die Schmelze wird zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhält eine erfindungsgemäße uretidiongruppenhaltige Polyadditionsverbindung in Form eines farblosen Festharzes. Das Produkt weist folgende Kenndaten auf:

20

25

NCO-Gehalt: 0,9 %  
Uretidiongruppen-Gehalt (ber.): 12,5 %  
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan: 0,31 %  
Schmelzpunkt: 95 - 100°C

**Beispiel 2** (erfindungsgemäß)

360,0 g (1,22 val) des Urettionpolyisocyanates A1) werden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,25 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gibt man innerhalb von 10 min eine Mischung von 122,0 g (0,98 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C2) und 5,5 g (0,12 val) 1,4-Butandiol zu und rührt bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 125°C bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach ca. 15 min auf einen Wert von 1,2 % abgesunken ist. Die Schmelze wird zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhält eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als hellgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt (gef. / ber.):	1,2 / 1,0 %
Urettiongruppen-Gehalt (ber.):	13,1 %
NCO-Gehalt gesamt (ber.):	14,1 %
NCO-Funktionalität:	2,0
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,26 %
Schmelzpunkt:	99 – 110°C

**Beispiel 3** (erfindungsgemäß)

350,0 g (1,11 val) des Urettionpolyisocyanates A2) werden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,25 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gibt man innerhalb von 10 min eine Mischung von 119,7 g (0,89 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C1), 3,4 g (0,11 val) 1,2-Ethandiol und 14,3 g (0,11 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu, wobei die Temperatur aufgrund der freiwerdenden Reaktionswärme bis auf 118°C ansteigt. Nach einer Nachrührzeit von 10 Minuten ist der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches auf einen Wert von 0,8 % abgesunken. Die Schmelze wird zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhält eine erfindungsgemäße urettingruppenhaltige Polyadditionsverbindung in Form eines farblosen Festharzes. Das Produkt weist folgende Kenndaten auf:

NCO-Gehalt:	0,8 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	11,4 %
monomeres 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan:	0,42 %
Schmelzpunkt:	95 - 100°C

**Beispiel 4** (erfindungsgemäß)

- 5 300,0 g (1,01 val) des uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates A1) werden bei 50°C mit 50,0 g (0,60 val) HDI unter trockenem Stickstoff vermischt, anschließend mit 0,5 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Zu dieser Mischung, die einen Gehalt an Uretdiongruppen von 15,3 % aufweist, gibt man innerhalb von 20 min eine Mischung von 64,6 g (0,48 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C 1), 36,0 g (0,80 val) 1,4-Butandiol und 41,6 g (0,32 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu und rührt bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 122°C bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach ca. 15 min auf einen Wert von 0,7 % abgesunken ist. Die Schmelze wird zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhält eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als hellgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

15

NCO-Gehalt:	0,7 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	10,8 %
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,27 %
monomeres HDI:	0,09 %
Schmelzbereich:	93 – 101°C

**Beispiel 5** (erfindungsgemäß)

- 20 300 g (1,01 val) des uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates A1) werden bei 50°C mit 30 g (0,16 val) eines analog Beispiel 7 der EP-A 330 966 hergestellten Isocyanurat-Polyisocyanates auf Basis von HDI mit einem Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 21,8 %, einem Gehalt an monomerem HDI von 0,1 % und einer mittleren NCO-

Funktionalität von 3,5 unter trockenem Stickstoff vermischt, anschließend mit 0,5 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Zu dieser Mischung, die einen Gehalt an Uretdiongruppen von 16,2 % und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,12 aufweist, gibt man innerhalb von 20 min eine Mischung von 24 g (0,23 val) des Estergruppen aufweisenden Triols C 3), 47 g (0,35 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C 1) und 16 g (0,35 val) 1,4-Butandiol zu und rührt bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 120°C bis der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches nach ca. 15 min auf einen Wert von 2,8 % abgesunken ist. Die Schmelze wird zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhält eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als hellgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt (gef. / ber.):	2,8 / 2,4 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	12,8 %
NCO-Gehalt gesamt (ber.):	15,2 %
NCO-Funktionalität:	5,1
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,33 %
monomeres HDI:	< 0,03 %
Schmelzbereich:	98 – 107°C

#### **Beispiel 6** (erfindungsgemäß)

340,0 g (1,15 val) des Uretdionpolyisocyanates A1) werden unter trockenem Stickstoff vorgelegt, mit 0,25 g DBTL als Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gibt man 185,6 g (1,38 val) des Estergruppen aufweisenden Diols C1) in einer Portion zu und rührt das Reaktionsgemisch bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 130°C bis nach ca. 5 min sämtliche Isocyanatgruppen abreagiert haben. Die Schmelze wird zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhält eine erfindungsgemäße Polyadditionsverbindung als blassgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt:	0 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	11,5 %
monomeres 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan:	0,23 %
Schmelzpunkt:	103 – 115°C

**Beispiel 7:** (Vergleich, analog EP 639 598)

350,0 g (1,39 val) eines uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1-  
 5 Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI) mit einem Gehalt an  
 freien Isocyanatgruppen von 16,7 % und einem Gehalt an Uretdiongruppen (bestimmt  
 durch Heißtitration) von 20,9 % werden unter trockenem Stickstoff mit 0,5 g DBTL als  
 Katalysator versetzt und auf 80°C erwärmt. Anschließend gibt man innerhalb von  
 20 min eine Mischung von 149,3 g (1,11 val) des Estergruppen aufweisenden Diols  
 10 C 1), 6,3 g (0,14 val) 1,4-Butandiol und 18,2 (0,14 val) 2-Ethyl-1-hexanol zu und rührt  
 bei einer Reaktionstemperatur von max. 110°C bis der NCO-Gehalt des Reaktionsge-  
 misches nach ca. 20 min auf einen Wert von 0,7 % abgesunken ist. Die Schmelze wird  
 zum Erkalten auf ein Blech gegossen, und man erhält eine erfindungsgemäße Poly-  
 additionsverbindung als blassgelbes Festharz mit folgenden Kenndaten:

NCO-Gehalt:	0,7 %
Uretdiongruppen-Gehalt (ber.):	14,0 %
monomeres IPDI:	0,17 %
Schmelzbereich:	94 – 98°C

15

**Beispiel 8** (Verwendung; erfindungsgemäß [a] und Vergleich [b])

[a] 26,5 Gew.-Teile eines handelsüblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyesters  
 (Rucote® 182, Bayer AG, Leverkusen) mit einer OH-Zahl von 30 und 24,6 Gew.-  
 20 Teile eines handelsüblichen hydroxylgruppenhaltigen Polyesters (Rucote® 194,  
 Bayer AG, Leverkusen) mit einer OH-Zahl von 45 werden mit 11,4 Gew.-Teilen  
 der erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindung aus Beispiel 1, entsprechend

5 einem Äquivalentverhältnis von Gesamt-NCO zu OH von 1:1, 1,5 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Resiflow® PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburg ), 0,5 Gew.-Teilen Zinn(II)-palmitat als Katalysator, 0,5 Gew.-Teilen Benzoin und 35,0 Gew.-Teilen eines Weißpigmentes (Kronos 2160, Kronos Titan GmbH, Leverkusen) gründlich gemischt und anschließend mit Hilfe eines Buss Cokneters vom Typ PLK 46 bei 100 U/min und einer Gehäusetemperatur von 100 bis 120°C im Verfahrensteil homogenisiert. Nach Abkühlen wird die erstarrte Schmelze mit Hilfe einer Sichtermühle ACM 2 (Fa. Hosokawa Mikropul) mit einem 90 µm Sieb gemahlen und gesiebt.

10

[b] Zum Vergleich wird analog aus 27,0 Gew.-Teilen Rucote® 182 und 25,2 Gew.-Teilen Rucote® 194 mit 10,3 Gew.-Teilen der gemäß Vergleichsbeispiel 6 erhaltenen Polyadditionsverbindung, 1,5 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Verlaufsmittels (Resiflow® PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburg ), 0,5 Gew.-Teilen Zinn(II)-palmitat als Katalysator, 0,5 Gew.-Teilen Benzoin und 35,0 Gew.-Teilen eines Weißpigmentes (Kronos 2160, Kronos Titan GmbH, Leverkusen) ein Pulverlack hergestellt. Das Äquivalentverhältnis von Gesamt-NCO zu OH liegt ebenfalls bei 1:1.

20

Die beiden so erhaltenen Pulverlacke wurden mit einer ESB-Becherpistole bei einer Hochspannung von 70 KV auf entfettete Stahlbleche gespritzt und jeweils 15 min bei einer Temperatur von 160°C, 170°C und 180°C zu glatt verlaufenden, weißen Beschichtungen ausgehärtet. Bei Schichtdicken von etwa 60 µm werden folgende lacktechnischen Eigenschaften gefunden:

25



Pulverlack vernetzt mit Polyadditionsverbindung aus

		Beispiel 1(erfindungsgemäß [a])			Beispiel 7 (Vergleich [b])		
		150°C	160°C	170°C	150°C	160°C	170°C
ET <sup>a)</sup>		< 1	5,6	7,0	< 1	< 1	< 1
Glanz <sup>b)</sup>	20°	82	83	81	80	82	82
	60°	93	94	94	93	91	90
Ac <sup>c)</sup>	DH	22	50	50	11	16	50
	Urteil	3	1 - 2	1 - 2	3	3	2 m

a) ET = Erichsentiefung nach DIN 53156

b) Glanz = Glanz nach Gardner; 20° bzw. 60° Reflexionswinkel

c) Ac = Acetontest; DH = Anzahl der Doppelhübe mit getränktem Wattebausch

Urteil = 0 = Film intakt

1 = Filmoberfläche angeweicht

2 = Film bis zum Untergrund angequollen

3 = Film aufgelöst

m = matt (Glanzverlust)

Der Vergleich zeigt, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Pulverlackes bereits bei niedrigerer Einbrenntemperatur ein vollvernetzter Lackfilm erhalten wird, der sich gegenüber der Beschichtung, die unter Verwendung der bekannten Polyadditionsverbindung des Standes der Technik hergestellt wurde, durch eine höhere Elastizität auszeichnet.

#### Beispiel 9 bis 12 (Verwendung, erfindungsgemäß)

Nach dem in Beispiel 7 beschriebenen Verfahren wurden ausgehend vom dem in Beispiel 8 beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Polyester der OH-Zahl 30 (Rucote<sup>®</sup> 182, Bayer AG, Leverkusen) und den erfindungsgemäßen Polyadditionsverbindungen 2, 3, 4 und 5 weiß pigmentierte Pulverlacke hergestellt. Die fertig formulierten Pulverlacke wurden jeweils mit einer ESB-Becherpistole bei einer Hochspannung von 70 KV auf entfettetes Stahlblech gespritzt und 15 min bei 170°C ausgehärtet. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzungen (Gew.-Teile) der

Pulverlacke sowie die lacktechnischen Daten der daraus erhaltenen Beschichtungen (Schichtdicke jeweils etwa 60 µm).

Beispiel		9	10	11	12
Rucote® 182		53,9	52,2	51,7	54,4
Polyadditionsverbindung aus	Beispiel 2	8,6	-	-	-
	Beispiel 3	-	10,3	-	-
	Beispiel 4	-	-	10,8	-
	Beispiel 5	-	-	-	8,1
Resiflow® PV 88		1,5	1,5	1,5	1,5
Benzoin		0,5	0,5	0,5	0,5
Zinn(II)-palmitat		0,5	0,5	0,5	0,5
Kronos 2160		35,0	35,0	35,0	35,0
Gelierzzeit 180°C [sec]		290	360	370	340
Erichsentiefung nach DIN 53156 [mm]		3,6	3,2	5,3	4,3
Glanz 60° / 20° (DIN 67530)		91 / 83	92 / 83	98 / 84	93 / 81
Acetontest <sup>a)</sup>	DH	50	50	50	50
	Urteil	1 – 2	1 – 2	1 – 2	1 – 2

<sup>a)</sup> Bewertung siehe Beispiel 8)

**Patentansprüche**

1. Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsverbindungen, herstellbar unter Verwendung von Uretdionpolyisocyanaten aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen.

5
2. Verfahren zur Herstellung von Polyadditionsverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

10

  - A) Uretdionpolyisocyanate aus Diisocyanaten mit ausschließlich sekundär und/oder tertiär gebundenen Isocyanatgruppen, die einen molaren Anteil an Isocyanuratstrukturen, bezogen auf die Summe an Uretdion- und Isocyanuratgruppen, von maximal 10 % aufweisen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von

15
  - B) weiteren Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten in einer Menge von bis zu 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) und B), mit
  - C) Polyolen des Molekulargewichtsbereiches von 62 bis 2000 und gegebenenfalls

20
  - D) weiteren gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven, monofunktionellen Verbindungen in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten C) und D),

unter Einhaltung eines Äquivalentverhältnisses von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen von 1,8 : 1 bis 0,6 : 1 miteinander umsetzt.

25
3. Verwendung der Polyadditionsverbindungen gemäß Anspruch 1 als Ausgangskomponenten bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.

30
4. Formkörper und Formteile, herstellbar gemäß Anspruch 3.

5.      Lacke und Beschichtungen, herstellbar gemäß Anspruch 3.

**Uretdiongruppen enthaltende Polyadditionsprodukte**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft neue, Uretdiongruppen aufweisende Polyadditionsverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Ausgangskomponente bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen, insbesondere als Vernetzer für Hitze-vernetzbar Pulverlacke.